

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-230826

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 2001-027965

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.2001

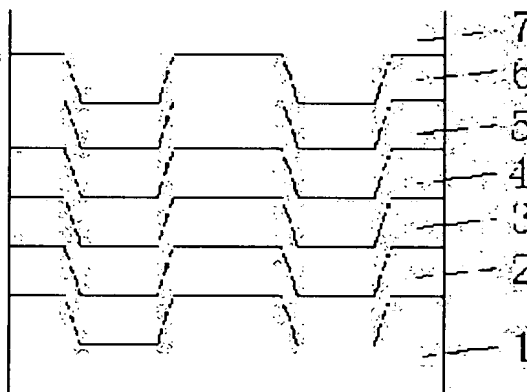
(72)Inventor : MIURA YUJI  
HARIGAI MASATO  
ONAKI NOBUAKI  
SHIBATA KIYOTO  
MAGAI MASARU  
HANAOKA KATSUNARI

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-density optical information recording medium which is provided with a crystallization acceleration layer and has an SbTe-base recording material having a metastable Sb<sub>3</sub>Te phase, attains the compatibility of the preservable reliability of the medium as a product with the crystallization of the recording layer in a film forming stage and does not require initialization.

**SOLUTION:** This optical information recording medium is formed by laminating at least a first protective layer, the crystallization acceleration layer, recording layer, second protective layer and reflection layer on a substrate. The crystallization acceleration layer is material containing Bi atoms and the recording layer consists essentially of Sb and Te, has the metastable Sb<sub>3</sub>Te phase consisting of a space group Fm3m and is added with Ge or Ge and In and its crystallization temperature (T<sub>c</sub>) exists in a range of 145° C ≤ T<sub>c</sub> ≤ 185° C. The relation „+0.7„≥„ holds between the Ge atom composition („ atom.%) and In atom composition („ atom.%) as well as Bi atom composition („ atom.%) in the average composition of the recording layer and the crystallization acceleration layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-230826

(P2002-230826A)

(43)公開日 平成14年 8 月16日 (2002.8.16)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
G 1 1 B 7/24	5 1 1 5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1 5 2 2 A 5 D 0 2 9 5 2 2 D
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-27965(P2001-27965)

(22)出願日 平成13年 2 月 5 日 (2001.2.5)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72)発明者 三浦 裕司

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

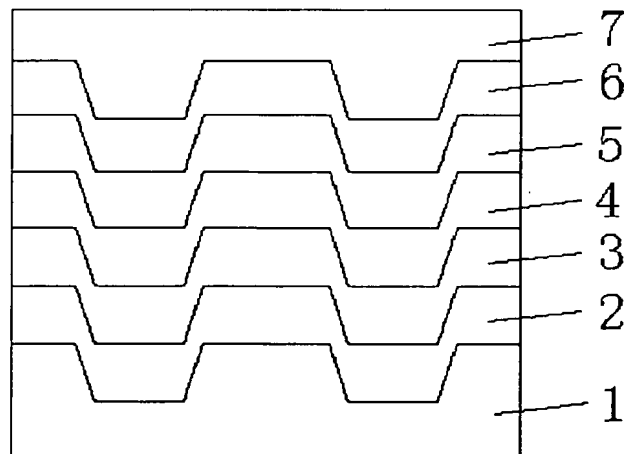
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 光情報記録媒体

## (57)【要約】

【課題】 結晶化促進層を設けた、準安定  $Sb_3Te$  相を有する  $SbTe$  系記録材料を有する光情報記録媒体において、製膜段階での記録層の結晶化と、製品としての媒体の保存信頼性とを両立し、初期化が不要な高密度光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層が  $Bi$  原子を含む材料であり、記録層が  $Sb$ ,  $Te$  を主成分として空間群  $Fm\bar{3}m$  からなる準安定  $Sb_3Te$  相を有していて、 $Ge$  または  $Ge$  および  $In$  が添加されたものであって、結晶化温度 ( $T_c$ ) が  $145^\circ C \leq T_c \leq 185^\circ C$  の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における  $Ge$  原子組成 ( $\alpha atom\%$ ) および  $In$  原子組成 ( $\beta atom\%$ ) ならびに  $Bi$  原子組成 ( $\gamma atom\%$ ) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成り立つものであることを特徴とする光情報記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層がBi原子を含む材料であり、記録層がSb, Teを主成分として空間群Fm3mからなる準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有していて、GeまたはGeおよびInが添加されたものであって、結晶化温度(Tc)が $145^{\circ}\text{C} \leq Tc \leq 185^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成におけるGe原子組成( $\alpha$  atom%)およびIn原子組成( $\beta$  atom%)ならびにBi原子組成( $\gamma$  atom%)の間に $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$ の関係が成り立つものであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層がBi原子を含む材料であり、記録層がSb, Teを主成分として空間群Fm3mからなる準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有していて、GeまたはGeおよびInが添加されたものであって、該記録層に占めるSb組成( $\delta$ )およびTe組成( $\epsilon$ )が原子比率(%)で、 $55 \leq \delta \leq 85$ 、 $10 \leq \epsilon \leq 35$

(ただし $\delta + \epsilon < 100$ )の範囲にあるものであり、かつ結晶化温度(Tc)が $145^{\circ}\text{C} \leq Tc \leq 185^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成におけるGe原子組成( $\alpha$  atom%)およびIn原子組成( $\beta$  atom%)ならびにBi原子組成( $\gamma$  atom%)の間に $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$ の関係が成り立つものであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 結晶化促進層がBi単体もしくはBi化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 記録層がIb族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれた少なくとも1種の元素を有するものであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 Ib族元素がAgであることを特徴とする請求項4に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 記録層に占めるGe組成が原子比率で10 atom%未満であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】  $\alpha > \beta$ であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 結晶化温度(Tc)が $150^{\circ}\text{C} \leq Tc \leq 170^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光情報記録媒体に関し、さらに詳しくは、初期化プロセスを不要とした書

き換えが可能な相変化型の光情報記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 レーザビーム照射による情報の記録、再生及び消去が可能な光情報記録媒体として、結晶状態と非晶質(アモルファス)状態の可逆的相変化を利用した相変化型光情報記録媒体があり、DVD-RAM、-RW、+RWなどのメディアとしての商品化が期待されている。

【0003】 上記相変化光情報記録媒体の記録層材料のうち、実用化レベルで広く知られているものには、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の擬似2元系組成を有していて、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>に代表されるGe-Te-Sb系3元合金材料(以下、Ge-Te-Sb系合金)、およびSb-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の2元系組成を有していて、AgInSbTeに代表されるAgInSbTe系材料がある。近年、AgInSbTe系材料に関しては、SbTe組成上はSbTe共晶組成近傍であって従来のAgInSbTe系材料と変わらないものの、空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有するという結晶構造上の新たな特徴を有するものが、高密度記録、繰り返し特性に優れたものとして開発されている(特開2000-43415号公報等。以下、準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有するSbTe系合金)。すなわち、準安定Sb<sub>3</sub>Te相を基本骨格として、特性向上の必要に応じて、Ag、In、Geなどの添加元素が少なくとも1種添加されたものであり、AgInSbTe、AgInSbTeGe、InSbTeGe、GeSbTeなどに代表されるものである。

【0004】 Ge-Te-Sb系合金と準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有するSbTe系合金とを比較した場合、一見すると構成元素が同一または類似となる。たとえば、準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有するSbTe系合金に対する添加元素がGeである場合には、構成元素がGe, Sb, Teの3元素となり構成元素としては全く同一となる。しかしながら、実際のところは、SbTeの組成比などが大きく違うことなどから物性上の相違点が非常に大きいため、これまで根本的に異なる材料系として異なったアプローチで開発が行われてきた。

【0005】 すなわち、Ge-Te-Sb系合金材料と準安定Sb<sub>3</sub>Te相を有するSbTe系材料には以下に挙げる相違点がある。たとえば、第一に、前者は組成上GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬似二元合金として捉えられるのに対して、後者はSb-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬似二元合金として捉えられる。第二に、結晶と非晶質の間の相変化においては、前者では、Ge, Sb, Te三元素が結晶構造の基本骨格をなし、また、良好な記録再生動作にはこれら三元素が必須であるのに対して、後者ではSb, Te二元素が結晶構造の基本骨格をなし、また、基本的には二元素のみで良好な記録再生動作が可能である。第三に、非晶質状態の記録層薄膜を加熱した際の結晶構造変化にお

いては、前者は面心立方格子系結晶構造、六方晶系結晶構造の順に、二度の相変化を起こすのに対し、後者は一度の相変化（面心立方格子系結晶構造または菱面体晶系結晶構造のいずれか一方になる）しか起こさない。第四に、熔融再結晶時（消去時）の結晶化においては、前者が非晶質マーク内で核形成が生じる均一核形成に基づくといわれているのに対して、後者は消去部（結晶部）と非晶質マークとの界面で起こる不均一核形成に基づくといわれている。

【0006】本発明者らは、これまでに上記相変化型光情報記録媒体のうち、後者の材料系、すなわち、準安定  $Sb_3Te$  相を有する  $SbTe$  系材料により構成したものについて研究、開発を進めてきた（特開 2000-43415 号公報等）。この準安定相は  $SbTe$  共晶構造の記録層とは異なっており、 $Sb$  と  $Sb_2Te_3$  とに分離せず、結晶粒界に起因する記録マークの乱れも生じないものであり、そのため、準安定  $Sb_3Te$  相を有することを特徴とする記録層を用いたものは、高密度記録が可能となるという長所をもっている。

【0007】ところで、上記の相変化型光情報記録媒体では、記録層はスパッタリング、蒸着などの真空製膜法で製膜され、製膜直後の膜は、通常、非晶質状態となっている。一方、製品化された光情報記録媒体の記録層は結晶状態でなければならない。なぜなら、相変化を利用する書き換え型の光情報記録担体では、一般に記録膜が記録状態では非晶質状態に、消去（初期化）状態では結晶状態に設定されるからである。このため、記録層の製膜後に、レーザービーム照射などの熱処理を施して記録層を結晶化させる初期化プロセスが必要であった。

【0008】しかしながら、上記初期化プロセスには 30 秒以上の時間が必要であるため、スループットがダウンし、量産を行なう場合には初期化プロセスのための装置が多数必要となり、設備費が高くなり、その結果、製品コストの上昇を招くという不都合があった。

【0009】こうした状況下、この初期化プロセスのプロセス時間短縮について工夫がされてきた。その一つとして、記録層の結晶化を補助する結晶化補助層（特開平 5-342629 号公報、特開平 9-161316 号公報）、もしくは記録層の結晶化を促進する結晶化促進層（WO98/47142、特開平 11-96596 号公報）を、あらかじめ記録層の直下に設けておくことにより、製膜段階で記録層を結晶化させ初期化プロセスを不要または短時間化する方法が知られている。この方法の中でも特に、WO98/47142 記載の技術は初期化を基本的には不要にできる点で注目される。

【0010】WO98/47142 記載の発明によると、 $Ge$ 、 $Sb$ 、 $Te$  を主成分とする材料からなる記録層を有する光情報記録媒体の製造方法において、ある一定の結晶構造からなる結晶化促進層（たとえば  $Sb$ 、 $Bi$ 、 $Sb$  化合物、および  $Bi$  化合物の少なくともいずれ

か 1 つを含む材料などからなる層）を設け、この直上に記録層を製膜することにより、製膜段階で記録層の結晶化をすることができ、これにより初期化が不要な光情報記録媒体を実現できるとされている。そして、CNR、消去比についてのみであるが、安定した記録特性が得られることが開示されている。

【0011】しかしながら、WO98/47142 記載の発明において、 $Ge$ 、 $Sb$ 、 $Te$  を主成分とする材料からなる記録層は、「発明の開示」には非晶質状態から温度を上げていくと面心立方格子系結晶構造、六方晶系結晶構造の順に相変化をおこすものとして記載されていることから、 $Ge-Te-Sb$  系合金を指すものである。したがって、WO98/47142 は、以下に述べることも考え合わせると、準安定  $Sb_3Te$  相を有する  $SbTe$  系材料を記録層として有する媒体の初期化工程を不要とする方法について開示されたものとはいえない。

【0012】すなわち、本発明者らの知見によると、結晶化促進層を用いる方法は、結晶化促進層の材料が及ぼすメディア特性への悪影響が大きいため品質の確保がままならず、結果的に製造コストを削減できないという問題を有している。特に、保存信頼性の低下が深刻な問題となる。これは、結晶化促進層が記録時に溶融して層としては存在しなくなるものの、依然として非晶質記録マーク中に何らかの形で分散して残存し、保存時に結晶化核として働き、非晶質記録マークの結晶化を促進するためと考えられる。そのため、結晶化促進層を用いる方法においては、製膜段階での結晶化を容易とするという観点からは、結晶化しやすい記録層材料を用いることが望ましいのであるが、その場合には信頼性の確保が困難となり、また逆に、結晶化しにくく信頼性の高い記録材料を用いた場合には、保存信頼性の確保はできたととしても製膜段階での結晶化が困難となってしまう。すなわち、結局のところ、結晶化促進層を用いる方法は、製膜段階における記録材料の結晶化促進と、非晶質記録マークの信頼性確保（結晶化の阻害）という相反する要件を両立しなければならないという困難性を有するのである。

【0013】一方、この点に関して、WO98/47142 では CNR、消去比についてのみであるが安定した記録特性が得られることが実施例として開示されているものの、信頼性に関しては十分には開示されておらず、唯一、記録層における  $Ge$  の原子比率 10 at om% 未満の場合は、信頼性の点で好ましくないことが開示されている。

【0014】すなわち、保存信頼性の観点からは、 $Ge$  添加量は 10 at om% 以上であることが好ましいわけであるが、準安定  $Sb_3Te$  相を有する  $SbTe$  系の場合、本発明者らの知見によると、 $Ge$  の添加量は 10 at om% 未満である必要がある。なぜならば、 $Ge$  の添加量が 10 at om% 以上になると、準安定  $Sb_3Te$

10

20

30

40

50

相の形成が困難となり、また、たとえ準安定 $Sb_3Te$ 相の形成がされたとしても、高密度記録が良好に行なえないという実験事実があるからである。つまり、準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系において、 $Ge$ の添加量は $10\text{ atom}\%$ 未満とならざるを得ない。これは、 $Ge-Te-Sb$ 系合金材料では、 $Ge$ 自身が結晶と非晶質間で相変化を起こす際に基本骨格をなすのに対して、準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系材料では、 $Ge$ はあくまでも微量添加元素として存在するに過ぎないという、両材料系における根本的な相違によるものと考えられるが、いずれにせよ、上記のことから、準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系材料においては、結晶化促進層を用いる方法において、製膜時での結晶化と信頼性の維持との両立をはかることは非常な困難が予想される。

【0015】このようなことから、準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系材料系で最適な記録材料を見出すには、初期化不要な光情報記録媒体を実現するためには膨大な組み合わせについて検討する必要がある、多大な労力が必要とされることが予想される。

【0016】また、以上のような事情を鑑みた場合、 $WO98/47142$ 記載の発明をもとにして準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系材料で初期化プロセスを不要とすることは容易でなく、技術の飛躍的進歩が必要である。さらに、 $Ge-Te-Sb$ 系合金を前提とする $WO98/47142$ 記載の発明は、これらの課題を認識して準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系を意図的に排除したものか、もしくは逆にこれらの課題を全く認識しておらずその解決方法が開示されていないものとも考えられる。

【0017】なお、特開平9-161316号公報、特開平5-342629号公報をもととした場合も保存信頼性の問題は同様に生じると考えられるが、課題に対する具体的な解決方法は何ら開示されていない。よって、特開平9-161316号公報、特開平5-342629号公報をもとにしても初期化プロセスを不要とすることはやはり容易でない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、結晶化促進層を設けた、準安定 $Sb_3Te$ 相を有する $SbTe$ 系記録材料を有する光情報記録媒体において、製膜段階での記録層の結晶化と、製品としての媒体の保存信頼性とを両立し、初期化が不要な高密度光情報記録媒体を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層が $Bi$ 原子を含む材料であり、記録層が $Sb$ 、 $Te$ を主成分として空間群 $Fm\bar{3}m$

$3m$ からなる準安定 $Sb_3Te$ 相を有していて、 $Ge$ または $Ge$ および $In$ が添加されたものであって、結晶化温度( $T_c$ )が $145^\circ\text{C} \leq T_c \leq 185^\circ\text{C}$ の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における $Ge$ 原子組成( $\alpha\text{ atom}\%$ )および $In$ 原子組成( $\beta\text{ atom}\%$ )ならびに $Bi$ 原子組成( $\gamma\text{ atom}\%$ )の間に $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$ の関係が成り立つものであることを特徴とする光情報記録媒体」、(2)「基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層が $Bi$ 原子を含む材料であり、記録層が $Sb$ 、 $Te$ を主成分として空間群 $Fm\bar{3}m$ からなる準安定 $Sb_3Te$ 相を有していて、 $Ge$ または $Ge$ および $In$ が添加されたものであって、該記録層に占める $Sb$ 組成( $\delta$ )および $Te$ 組成( $\epsilon$ )が原子比率(%)で、 $55 \leq \delta \leq 85$ 、 $10 \leq \epsilon \leq 35$  (ただし $\delta + \epsilon < 100$ )の範囲にあるものであり、かつ結晶化温度( $T_c$ )が $145^\circ\text{C} \leq T_c \leq 185^\circ\text{C}$ の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における $Ge$ 原子組成( $\alpha\text{ atom}\%$ )および $In$ 原子組成( $\beta\text{ atom}\%$ )ならびに $Bi$ 原子組成( $\gamma\text{ atom}\%$ )の間に $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$ の関係が成り立つものであることを特徴とする光情報記録媒体」、(3)「結晶化促進層が $Bi$ 単体もしくは $Bi$ 化合物であることを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の光情報記録媒体」、(4)「記録層が $Ib$ 族元素、 $II$ 族元素、 $III$ 族元素、 $IV$ 族元素、 $V$ 族元素、 $VI$ 族元素、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれた少なくとも1種の元素を有するものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れかに記載の光情報記録媒体」、(5)「 $Ib$ 族元素が $Ag$ であることを特徴とする前記第(4)項に記載の光情報記録媒体」、(6)「記録層に占める $Ge$ 組成が原子比率で $10\text{ atom}\%$ 未満であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の光情報記録媒体」、(7)「 $\alpha > \beta$ であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れかに記載の光情報記録媒体」、(8)「結晶化温度( $T_c$ )が $150^\circ\text{C} \leq T_c \leq 170^\circ\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の光情報記録媒体」により達成される。

【0020】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果なされたものであり、基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層は $Bi$ 原子を含む材料であり、記録層材料が $Sb$ 、 $Te$ を主成分として空間群 $Fm\bar{3}m$ からなる準安定 $Sb_3Te$ 相を有していて、 $Ge$ または $Ge$ および $In$ を添加されたものであって、結晶化温度が $145^\circ\text{C} \leq T_c \leq 185^\circ\text{C}$ の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における $Ge$ 原子組成

( $\alpha$  atom%) および In 原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成り立つものであることを特徴とする。すなわち、基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層が Bi 原子を含む材料であり、記録層材料が Sb, Te を主成分として空間群 Fm3m からなる準安定 Sb<sub>3</sub>Te 相を有していて、Ge または Ge および In が添加されたものであって、結晶化温度が  $145^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 185^{\circ}\text{C}$  の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In 原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成り立つようにしたことにより、結晶化促進層を設けた準安定 Sb<sub>3</sub>Te 相を有する記録材料を有する光情報記録媒体において、製膜段階での記録層の結晶化と、製品としての媒体の保存信頼性との両立が可能となり、初期化が不要な高密度光情報記録媒体を提供することができる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光情報記録媒体は、基板上に、少なくとも第一の保護層、結晶化促進層、記録層、第二の保護層、反射層を積層した光情報記録媒体において、結晶化促進層が Bi 原子を含む材料であり、記録層材料が Sb, Te を主成分として空間群 Fm3m からなる準安定 Sb<sub>3</sub>Te 相を有していて、Ge または Ge および In が添加されたものであって、結晶化温度が  $145^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 185^{\circ}\text{C}$  の範囲にあるものであり、かつ該記録層と該結晶化促進層との平均組成における Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In 原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成り立つようにしたものである。この光情報記録媒体は、レーザービーム照射により記録層が結晶状態と非晶質状態を可逆的に変化することを利用して記録、再生、消去を行なう相変化型の光情報記録媒体である。

【0022】ここで、 $T_c$  とはスパッタ法などに代表される気相製膜法で基板上に堆積させた記録材料薄膜が  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で加熱された時に結晶化する温度のことをいい、記録材料の結晶化のしやすさの目安になるものである。具体的には、膜厚 200 nm 程度の記録材料薄膜をガラス基板上にスパッタ法により堆積させた後に機械的に基板から粉末状にして削り落とし、それを示差走査熱量分析 (DSC) と呼ばれる熱分析法によって測定されるものである。

【0023】本発明者らの知見によると、製膜時の結晶化を容易にするという観点からは  $T_c$  は低い方が望ましい。本発明では、 $T_c$  を  $185^{\circ}\text{C}$  以下とすることにより、製膜時における記録層の結晶化が可能となる。また、記録層製膜時の放電状態のばらつきなどによって、

製膜ごと、基板面内で結晶化がばらつくことがあるが、こうしたばらつきを減らすためには  $170^{\circ}\text{C}$  以下であることがより望ましい。なお、記録材料の結晶化温度は、記録材料の母材である SbTe 合金に対して Ge, In などの元素を添加することにより調整することができる。ここで、本発明者の知見によると、Ge, In はいずれも記録材料の  $T_c$  を上昇させる効果を有しており、さらに、Ge, In の添加量の総和が 10% 未満の範囲では、 $T_c$  は Ge, In の添加量にほぼ比例して上昇し、1 atom の添加あたり  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$  上昇する。

【0024】一方、通常、記録時にはアモルファスマークを形成するために、レーザー照射によって記録層の融点以上まで加熱するため記録層は熔融するが、その際、結晶化促進層も同様に加熱される。ここで、結晶化促進層が Bi 原子を含む材料の場合、通常、その融点は記録層よりも低いため、結晶化促進層も同様に熔融し、記録層と結晶化促進層とは互いに混ざり合うと考えられる。

【0025】すなわち、形成された記録マーク中には、記録材料だけでなく結晶化促進層材料も存在するものと考えられる。そして、このような状態において、記録層と混合した結晶化促進材料は、結晶化の核となって記録マークの結晶化を促進し、結果として媒体の信頼性低下を招くと考えられる。よって、媒体の信頼性を確保するためには、記録マーク中における結晶化促進材料の働きを抑える必要がある。本発明では、混合状態での Ge 原子数および In 原子数ならびに Bi 原子数の量関係を特定の関係を満たすようにすることにより、記録マーク内に存在する結晶化促進材料の影響を抑え、記録状態 (非晶質状態) での保存信頼性を確保することが可能となった。すなわち、記録層と結晶化促進層との平均組成における Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In 原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成り立つようにしたことにより、記録マーク内に存在する結晶化材料の影響を抑え、記録状態 (非晶質状態) での保存信頼性を確保することが可能となった。

【0026】ここで、記録層と結晶化促進層との平均組成における Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In 原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間の関係は、記録層の組成および膜厚、結晶化促進層の組成および膜厚の設定により調整することができる。例えば、結晶化促進層の膜厚を厚くした場合には、Bi 原子組成 ( $\gamma$  atom%) が大きくなるので、これに応じて記録層を厚くするか、もしくは記録層組成に占める Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%)、In 原子組成 ( $\beta$  atom%) を大きくすることにより、上記関係を維持することができる。ただし、Ge 原子組成 ( $\alpha$  atom%)、In 原子組成 ( $\beta$  atom%) を大きくし過ぎると、記録層の結晶化温度が上昇して結晶化温度が  $185^{\circ}\text{C}$  を越えてしまうため好ましくない。

【0027】一方、 $T_c$ が低すぎる場合は、たとえ上記関係を満たしていても保存信頼性の低下が顕著であるため好ましくない。本発明では、 $T_c \geq 145^\circ\text{C}$ とすることにより上記関係を満たす限り、保存信頼性を確保することができる。なお、余裕をみた場合、 $T_c \geq 150^\circ\text{C}$ とすることが望ましい。

【0028】なお、上記関係式は膨大なる実験結果に基づいて導かれた実験式であるが、定性的には以下のような物理化学的解釈が可能である。すなわち、上記関係式  $Ge$  と  $In$  はそれぞれ、保存時における  $Bi$  の結晶核としての働き ( $Bi$  の副作用) を抑制する効果を有していることを示すものであり、 $\alpha$ 、 $\beta$  の係数は各々の効力の大きさを示すものである。つまり、 $Ge$  1 原子は  $Bi$  1 原子の副作用を、 $In$  1 原子は  $Bi$  0.7 原子の副作用を抑制する効果をそれぞれ有することを示すものである。本発明では、上記関係式をもとに  $Ge$ 、 $In$ 、 $Bi$  の量関係を調整することで、 $Bi$  の副作用を抑制し、非晶質記録マークの安定性、ひいては媒体の保存信頼性を確保することが可能となった。また、 $Ge$ 、 $In$  は他の添加元素と比較して  $Bi$  副作用の抑制力をあらわす係数が特に大きいので、 $Bi$  の副作用を抑制すると同時に  $T_c$  を  $145^\circ\text{C}$  以上  $185^\circ\text{C}$  の範囲に設定できるため、製膜時の結晶化と媒体の信頼性の両立が可能となった。

【0029】また、上述したことから、 $Bi$  の副作用の抑制力は  $Ge$  の方が  $In$  よりも大きい。よって、 $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  とするために  $\alpha$  と  $\beta$  を調整する場合、 $\alpha > \beta$  とすることがより好ましい。これにより  $\alpha \leq \beta$  とした場合に比べて、 $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係を満たすために必要な  $Ge$  と  $In$  の総添加量 ( $\alpha + \beta$ ) を比較的小さくすることができ、 $Ge$ 、 $In$  添加による記録材料の結晶化温度の上昇分を小さくすることができる。その結果、 $Ge$ 、 $In$  以外の元素の添加量できる範囲を拡大することができる。ひいては材料設計する上で組成選択の範囲を拡大することができる。

【0030】本発明においては、記録層に占める  $Sb$  の組成 ( $\delta$ ) および  $Te$  の組成 ( $\epsilon$ ) は、原子比率 (%) で示した場合、 $55 \leq \delta \leq 85$ 、 $10 \leq \epsilon \leq 35$  であることが好ましい (ただし、 $\delta + \epsilon < 100$ )。また、さらに好ましくは  $60 \leq \delta \leq 80$ 、 $15 \leq \epsilon \leq 30$  (ただし、 $\delta + \epsilon < 100$ )、また、よりさらに好ましくは  $65 \leq \delta \leq 75$ 、 $20 \leq \epsilon \leq 30$  (ただし、 $\delta + \epsilon < 100$ ) である。このような範囲にすることで準安定  $Sb_3Te$  相の形成が容易となり、高密度記録が可能となる。

【0031】本発明において、結晶化促進層は  $Bi$  原子を含んでいれば良く、例えば、 $Bi$  単体、 $Bi$  合金 (固溶体、金属間化合物、共晶など)、 $Bi$  混合物などである。これらのうち、 $Bi$  単体、または  $Bi$  金属間化合物は、製膜時における組成ずれ (ターゲット組成と膜組成との組成ずれ) を小さくすることができるので望ましい。なお、 $Bi$  単体はターゲット作製時の不純物などを

1 atom% 未満で含んでいてもよい。結晶化促進層における  $Bi$  の組成比は、原子数濃度で通常は、5 atom% 以上 100 atom% 以下、好ましくは 25 atom% 以上 100 atom% 以下、より好ましくは 40 atom% 以上 100 atom% 以下である。また、本発明において使用可能な  $Bi$  合金としては、 $Bi$  と  $Te$  との合金、 $Bi$  と  $Sb$  との合金などを挙げることができる。

【0032】本発明においては、結晶化促進層は記録層の全面に接して設けてもよく、一部分に接して設けてもよい。また、結晶化促進層は記録層との間に別の層があっても全く接していない場合であっても、その別の層が結晶化していれば結晶化促進層としての効果を有する。結晶化促進層は第1の誘電体層と記録層との間に設けてもよく、また、記録層と第2の誘電体層との間に設けてもよく、さらにその両方に設けてもよい。結晶化促進作用の効果的な発揮及びスループットの向上の観点から、第1の誘電体層と記録層との間に設けることが望ましい。また、結晶化促進層は連続膜であってもよく、島状の不連続膜であってもよく、共に所望の結晶化促進効果が得られる。結晶化促進層は、スパッタリング、蒸着などの真空製膜法で形成される。結晶化促進層の膜厚は、記録層膜厚の  $1/100$  以上であることが望ましく、さらに望ましくは  $1/50$  以上、またさらに望ましくは  $1/25$  以上である。

【0033】また、結晶化促進層の膜厚は  $0.2\text{ nm}$  以上、好ましくは  $0.4\text{ nm}$  以上、さらに好ましくは  $0.8\text{ nm}$  以上である。結晶化促進層の膜厚が上記下限値を下回ると促進効果が十分に発揮されず、好ましくない。一方、結晶化促進層が厚くなり過ぎると前述した関係  $145 \leq T_c \leq 185$ 、不等式  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  を同時に満たすことが困難となるため好ましくない。よって、結晶化促進層の膜厚は上記関係を満たす値以下であることが好ましい。

【0034】本発明の光情報記録媒体の記録層には、 $Sb$ 、 $Te$  を主成分として空間群  $Fm3m$  からなる準安定  $Sb_3Te$  相を有する記録層が使用される。これにより、本媒体は高密度記録が可能である。なお、空間群  $Fm3m$  から多少歪んだ菱面体晶系をとる準安定  $Sb_3Te$  相を有する記録層であっても、やはり高密度記録は可能である。

【0035】また、記録特性の向上、保存信頼性の向上など、必要に応じて、該記録層に  $Ib$  族元素、 $II$  族元素、 $III$  族元素、 $IV$  族元素、 $V$  族元素、 $VI$  族元素、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれた元素の少なくとも1種が添加される。添加元素は、空間群  $Fm3m$  からなる準安定  $Sb_3Te$  相の出現を妨げない範囲で、かつ結晶化温度が  $145^\circ\text{C}$  以上  $185^\circ\text{C}$  以下となる範囲で添加することができる。

【0036】記録層には  $Ge$  または  $Ge$  および  $In$  を添



加している。Geは保存信頼性、記録特性を向上させる効果が顕著である。また、Inは保存信頼性を向上させるとともに高速線記録時の記録特性を向上させる効果を有する。Ge、In各々の添加量としては、添加量が多すぎると、Sb<sub>3</sub>Te準安定相の形成が困難となるため好ましくない。よって、各々の添加量としては、好ましくは10atom%未満であり、より好ましくは7atom%未満であり、さらに好ましくは5atom%未満である。記録層の膜厚は、通常10~100nm、好ましくは15~35nm、より好ましくは15~25nmである。10nmより薄いと、光吸収能が低下し記録層としての機能を失い、100nmより厚いと、透過光が少なくなるため干渉効果が期待できなくなる。

【0037】本発明による光情報記録媒体の1例を図1に示す。(1)が基板、(2)が第1の誘電体層、

(3)が結晶化促進層、(4)が記録層、(5)が第2の誘電体層、(6)が反射放熱層であり、(7)は必要に応じて(6)の上に設けられる有機環境保護層(UV硬化樹脂層)である。

【0038】本発明において、第1及び第2の誘電体層(保護層)(2)及び(5)としては、SiO<sub>x</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN、BN、ZrN等の窒化物、ZnS、Ta<sub>2</sub>S<sub>3</sub>等の硫化物、SiC、TaC、B<sub>4</sub>C、WC、TiC、ZrC等の炭化物が挙げられる。これらの材料は、単体で保護層として用いることができ、また、混合物として用いることもできる。例えば、混合物としては、ZnSとSiO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とSiO<sub>x</sub>が挙げられる。これら材料物性は、熱伝導率、比熱、熱膨張係数、屈折率及び基板材料、もしくは記録層材料との密着性等があり、融点が高く、熱膨張係数が小さく、密着性がよいといったことが要求される。特に第2の誘電体層は、繰り返しオーバーライト特性を左右する。

【0039】第1の誘電体層(2)の膜厚は、50~250nmの範囲として、75nm~200nmが好ましい。50nmより薄くなると、耐環境性保護機能の低下、耐熱性低下、蓄熱効果の低下となり好ましくない。250nmより厚くなると、スパッタ法等による製膜過程において、膜温度の上昇により膜剥離やクラックが生じたり、記録時の感度の低下をもたらすので好ましくない。第2の誘電体層(5)の膜厚は、10nm~100nmの範囲とし、15nm~50nmが好ましい。第2の誘電体層の場合、10nmより薄いと、基本的に耐熱性が低下し好ましくない。100nmを越えると、記録感度の低下、温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下により繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。

【0040】反射放熱層(6)としては、Al、Au、Cu、Ag、Cr、Sn、Zn、In、Pd、Zr、Fe、Co、Ni、Si、Ge、Sb、Ta、W、Ti、

Pb等の金属を主とした材料の単体又は合金、その混合物を用いることができる。たとえば、AlにTiを0.1wt%~5wt%の範囲で添加したAlTi合金などが挙げられる。必要に応じて、異なる金属、合金又は混合物を複数積層してもよい。この層は、熱を効率的に放散させることが重要であり、膜厚は、30nm~250nm、好ましくは、50nm~150nmである。膜厚が厚すぎると、放熱効率が大きすぎて感度が悪くなり、薄すぎると、感度は良好であるが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層材料との密着性がよいこと等が要求される。なお、熱伝導率の観点からはAgまたはAg合金が好ましい。しかし、本発明者らの知見によると、反射放熱層(6)にAgまたはAg合金を用い、かつZnSなどに代表される硫黄を含有する第2誘電体層(5)(たとえば、ZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物)と積層した場合には、おそらくAgの硫化に起因すると思われるが、媒体を長期間保管した場合に局所的な反射率低下が見られるという不具合を生じる。したがって、こうした不具合を防止するためにAgまたはAg合金からなる反射放熱層(6)とZnSなどに代表される硫黄を含有する第2誘電体層(5)との間に、遮断層としてSiC、SiN、ZnS、ZrO<sub>2</sub>などに代表される硫黄を含まない層を設けるのが好ましい。この場合、特にSiCが望ましい。

【0041】上記の材料、構成による光情報記録媒体は、例えば、波長が635nmの半導体レーザーでNA0.6か、あるいは660nmの半導体レーザーでNA0.65のピックアップを用い記録再生することができる。記録方法としては、例えば、Pulse Width Modulationで変調コードがEFM又はEFM+[8/16RL(2,10)]方式を用いることができる。この場合、パルスは、先頭パルスとその後のマルチパルス部に分かれる。マルチパルス部は、加熱、冷却を繰り返し行なうためのものである。グループ記録である。また、上記の場合、各パワーの関係は、加熱(記録)パワー>消去パワー>冷却パワーとなっていて、冷却パワーは読み出しパワー程度まで下げる。線速は、通常、3.5m/sec~8.5m/sec、読み出しパワーは1mW以下で行なうが、これに限るものではなく、8.5m/sec~17.0m/secなど、8.5m/secを越える線速等もありうる。

【0042】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、これら実施例によって本発明はなんら制限されるものではない。射出成形により、直径120cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を作製し、この基板上に第一の保護層として(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>、結晶化促進層(具体的には以下の各実施例、比較例に記載)、記録層(具体的には以下の各実施例、比

較例に記載)、第二の保護層として(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>、反射層としてAlTiを、各々スパッタにより製膜した。なお、本実施例では5チャンバーを有する枚葉型スパッタ装置にて成膜を行なった。今回の成膜では5チャンバーを有する装置で行なったが、チャンバー数は5個にこだわる必要はなく、5個以上であれば生産上可能である。各成膜の内訳を以下に示す。

成膜室1: ZnS・SiO<sub>2</sub> (第1の誘電体層)

成膜室2: 結晶化促進層

成膜室3: 記録層

成膜室4: ZnS・SiO<sub>2</sub> (第2の誘電体層)

成膜室5: AlTi (反射放熱層)

【0043】各製膜条件を以下に示す。

成膜室1、4

投入電力: RF4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

成膜室2

投入電力: DC0.4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

成膜室3

投入電力: DC0.4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

成膜室5

投入電力: DC5kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

さらに、上記反射層の上にUV硬化樹脂を塗布した後、UV光を照射して有機環境保護層を形成し、本発明による相変化型ディスクを作製した。以下、具体的に結果を示す。なお、記録再生の評価は波長660nm、NA0.65のピックアップヘッドを用い、記録密度0.267μm/bit、EFM+変調方式、グループ記録にて行なった。

【0044】(実施例1)記録層の材料をGe<sub>4</sub>Sb<sub>68</sub>Te<sub>28</sub>(T<sub>c</sub>:155℃)、膜厚を20nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を0.4nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge3.8atom%、Bi2atom%であり、Ge原子組成(αatom%)およびIn原子組成(βatom%)ならびにBi原子組成(γatom%)の間にα+0.7β≥γの関係が成立していた。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性に関しては、記録線速3.5m/s、記録パワー13mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5m/s、再生パワー0.8mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18

%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0045】なお、実施例1および後述の実施例2~7における記録層のT<sub>c</sub>は以下のようにして測定した。ガラス基板上に記録層の単膜(膜厚200nm)を実施例の媒体作製時と同一の製膜条件で製膜した。それを機械的に基板から粉末状にして削り落としたものについて示差熱量走査分析((株)セイコー電子工業 熱分析システム(EXSTAR6000)、示差走査熱量測定装置(DSC220)を使用)によって結晶化温度を求めた。このときの熱分析時の昇温速度は10℃/minとした。

【0046】(実施例2)記録層の材料をGe<sub>5.3</sub>Sb<sub>68</sub>Te<sub>26.7</sub>(T<sub>c</sub>:165℃)、膜厚を20nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を1.0nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge5.0atom%、Bi5.0atom%であり、Ge原子組成(αatom%)およびIn原子組成(βatom%)ならびにBi原子組成(γatom%)の間にα+0.7β≥γの関係が成立していた。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性は、記録線速3.5m/s、記録パワー13mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5m/s、再生パワー0.8mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0047】(実施例3)記録層の材料をGe<sub>5.3</sub>Sb<sub>68</sub>Te<sub>26.7</sub>(T<sub>c</sub>:165℃)、膜厚を19nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を0.4nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge5atom%、Bi2atom%であり、Ge原子組成(αatom%)およびIn原子組成(βatom%)ならびにBi原子組成(γatom%)の間にα+0.7β≥γの関係が成立していた。製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性は、記録線速3.5m/s、記録パワー13mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5m/s、再生パワー0.8mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0048】(実施例4)記録層の材料をGe<sub>2.1</sub>In<sub>5.2</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>22.7</sub>(T<sub>c</sub>:180℃)、膜厚を19nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を1.0nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびInならびにBiの含有率を求めたところ、Ge2.0atom%、In5.0ato

m, Bi 5.0 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) およびIn原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびにBi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性は、記録線速7.0 m/s、記録パワー13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5 m/s、再生パワー0.8 mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0049】(実施例5) 記録層の材料をGe<sub>4.2</sub>In<sub>3.2</sub>Sb<sub>72</sub>Te<sub>20.5</sub> (Tc 180℃) とし、膜厚を19 nmとした。結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚を1.0 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびInならびにBiの含有率を求めたところ、Ge 4.0 atom%, In 3.0 atom%, Bi 5.0 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) およびIn原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびにBi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性は、記録線速7.0 m/s、記録パワー13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5 m/s、再生パワー0.8 mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0050】(実施例6) 記録層の材料をGe<sub>7.0</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>23.0</sub> (Tc 185℃)、膜厚を20 nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を1.0 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge 6.7 atom%, Bi 5.0 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) およびIn原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびにBi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。保存信頼性は、記録線速7.0 m/s、記録パワー13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5 m/s、再生パワー0.8 mWでランダム信号のジッタを評価し行なった。製膜後の反射率は18%以上であり、記録層が製膜段階で結晶していることが確認できた。また、保存信頼性も良好であった。

【0051】(実施例7) 記録層の材料をGe<sub>4.5</sub>In<sub>1.5</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>24</sub> (Tc 168℃)、膜厚を20 nmとし、結晶化促進層の材料をBi、膜厚を1.0 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびInならびにBiの含有率を求めた

ところ、Ge 4.3 atom%, In 1.4 atom%, Bi 5.0 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) およびIn原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびにBi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。また、 $a > b$  の関係も成り立っていた。さらに、上記記録材料を母材としてAgの添加をしたところ、母材に対してAg 3 atom%を添加した場合でも製膜後の反射率は18%以上であり、保存信頼性も良好な媒体が得られた。このときTcは178℃であった。

【0052】なお、上記各実施例において、記録層の結晶構造解析をおこなったところ、いずれの実施例においても、その結晶構造は面心立方晶または菱面体晶構造のいずれかに属するものであった。

【0053】また、上記各実施例において記録マークの観察を行なった。その結果の一例として実施例1の場合について図2に示した。グループ部(22)にアモルファスマーク(21)が正確に形成されているのがわかる。また、粒径等の違いに起因していると思われるが、グループ部(22)とランド部(23)の結晶の様子が異なっているのがわかる。ランド部(23)の結晶は粒径が細かいのに対して、グループ部(22)の結晶は粒径が大きくなっている。実施例1では、グループ記録方式(基板溝のグループ部にのみ記録し、ランド部には記録しない記録方式)をとっているため、ランド部(23)の結晶は、まさに製膜段階において低温で成長した結晶である。これに対して、グループ部(22)の結晶は、記録再生時に記録材料が溶融して高温で成長した結晶である。このような、未記録領域の結晶の様子、または記録領域と未記録領域の結晶の様子の違いは、本発明による媒体の特徴といえる。

【0054】(比較例1) 記録層の材料をGe<sub>8</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>22</sub> (Tc 192℃) とし、膜厚を19 nmとした。結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚を1 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge 7.6 atom%, Bi 5 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) およびIn原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびにBi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していたが、Tcは145 ≤ Tc ≤ 185の範囲外であった。製膜後の反射率を測定したところ10%未満であり、初期化操作なしでは情報の記録再生をすることが不可能であった。これはTcが192℃と高いため製膜時の結晶化が行なわれなかったためと思われる。

【0055】(比較例2) 記録層の材料をGe<sub>5</sub>In<sub>1</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>24</sub> (Tc 175℃) とし、膜厚を19 nmとし、結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚を0.3 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびInならびにBiの含有率を求

めたところ、Ge 4.8 atom%, In 0.9 atom%, Bi 1.5 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。製膜後の反射率を測定したところ 10%未満であり、初期化操作なしでは情報の記録再生をすることが不可能であった。これは Tc は 175℃と低く抑えられているものの、Biの膜厚が 0.3 nmと薄いため結晶化促進効果の発揮が不十分となり、製膜時の結晶化が行なわれなかったためと思われる。

【0056】(比較例3) 実施例2において結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚をイ) 0.2 nm、ロ) 0.6 nm、ハ) 1.0 nm、ニ) 1.3 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、イ) Ge 4.8 atom%, In 0.9 atom%, Bi 1.01 atom%、ロ) Ge 4.8 atom%, In 0.9 atom%, Bi 3.0 atom%、ハ) Ge 4.8 atom%, In 0.9 atom%, Bi 5.0 atom%、ニ) Ge 4.8 atom%, In 0.9 atom%, Bi 6.4 atom%であった。イ)、ロ)、ハ)についてはGe原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) が  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係を満たしていたが、ニ)については満たしていなかった。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。イ)については製膜後の反射率を測定したところ 10%未満であり、初期化操作なしでは情報の記録再生をすることが不可能であった。また、ニ)については製膜後の反射率は 18%以上であり記録層が結晶化していた。ところが保存信頼性に関しては、記録線速 3.5 m/s、記録パワー 13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に 100時間保存後、再生線速 3.5 m/s、再生パワー 0.8 mWで3T信号のジッタを評価し行なったところ、記録マークは完全に消失していた。さらに、再度10時間保存後に評価してみたが、やはり記録マークは完全に消失していた。一方、ロ)、ハ)については製膜後の反射率は 18%以上であり、保存信頼性も良好であった。これより、結晶化促進層としての効果を得るためにはBiの膜厚は 0.4 nm以上必要であること、また、製膜段階での結晶化と保存信頼性の両立のためにはGe原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立する必要があることがわかる。

【0057】(比較例4) 記録層の材料をGe<sub>3</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>22</sub> (Tc 142℃)とし、膜厚を 19 nmとした。結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚を 0.4 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeとBiの含有率を求めたところ、Ge 2.

8 atom%, Bi 2.0 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していたが、Tc は 145 ≤ Tc ≤ 185 の範囲外であった。この媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価した。製膜後の反射率は 18%以上であり、記録層が結晶化していた。ところが、保存信頼性に関しては、記録線速 7.0 m/s、記録パワー 13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に 100時間保存後、再生線速 3.5 m/s、再生パワー 0.8 mWで3T信号のジッタを評価し行なったところ、記録マークは完全に消失していた。さらに、再度10時間保存後に評価してみたが、やはり記録マークは完全に消失しており、保存信頼性が劇的に低下していることがわかった。これはTcが 145℃と低いため、もはやBiの副作用をGeでは抑制することができず、保存信頼性が低下したものである。

【0058】(比較例5) 記録層の材料をGe<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>24</sub> (Tc 175℃)とし、膜厚を 20 nmとし、結晶化促進層の材料をBiとし、膜厚を 1.0 nmとした。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびBiの含有率を求めたところ、Ge 2.8 atom%、Bi 4.5 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係は不成立であった。製膜後の反射率を測定したところ製膜後の反射率は 18%以上であり、記録層が結晶化していた。ところが、保存信頼性に関しては、記録線速 7.0 m/s、記録パワー 13 mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に 100時間保存後、再生線速 3.5 m/s、再生パワー 0.8 mWで3T信号のジッタを評価し行なったところ、記録マークは完全に消失していた。さらに、再度10時間保存後に評価してみたが、やはり記録マークは完全に消失していた。一方、上記記録層組成においてZnの代わりにInを添加した組成とした。このときのTcは 172℃であった。組成分析により記録層と結晶化促進層との平均組成におけるGeおよびInならびにBiの含有率を求めたところ、Ge 2.8 atom%、In 2.8 atom%、Bi 4.5 atom%であり、Ge原子組成 ( $\alpha$  atom%) および In原子組成 ( $\beta$  atom%) ならびに Bi原子組成 ( $\gamma$  atom%) の間に  $\alpha + 0.7\beta \geq \gamma$  の関係が成立していた。製膜後の反射率を測定したところ製膜後の反射率は 18%以上であり、記録層が結晶化していた。上記構成の媒体について製膜後の反射率、保存信頼性を評価したところ、製膜後の反射率は 18%以上であり、記録層が結晶化しており、また保存信頼性も良好であった。

【0059】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らか

なように、本発明により、結晶化促進層を設けた準安定  $Sb_3Te$  相を有する  $SbTe$  系記録材料を有する光情報記録媒体において、 $Ge$ 、 $In$ 、 $Bi$  の量関係を調整して、結晶化促進層と記録層との間の相互作用を最適化することにより、製膜段階での記録層の結晶化と、製品としての媒体の保存信頼性とを両立し、初期化が不要な高密度光情報記録媒体を提供することができるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による光情報記録媒体の 1 例を示した図である。

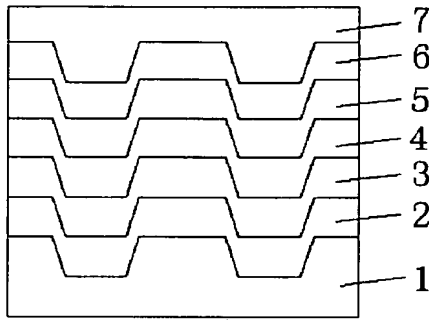
【図 2】 実施例 1 の記録マークの観察の結果を示した図

である。

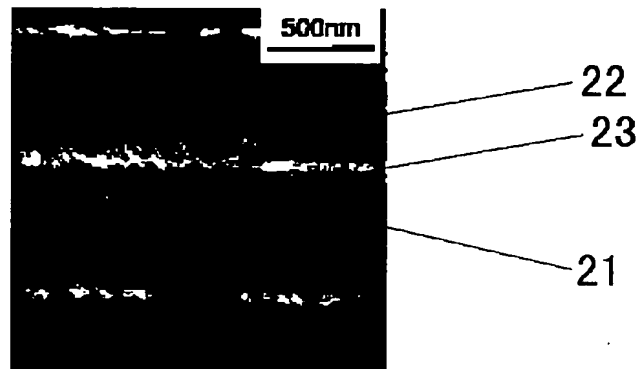
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第 1 の誘電体層
- 3 結晶化促進層
- 4 記録層
- 5 第 2 の誘電体層
- 6 反射放熱層
- 7 有機環境保護層 (UV 硬化樹脂層)
- 10 21 アモルファスマーク
- 22 グループ部
- 23 ランド部

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 小名木 伸晃  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 柴田 清人  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 真貝 勝  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 花岡 克成  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

F ターム (参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 EA32  
EA40 FA01 FA11 FA12 FA14  
FA23 FB04 FB05 FB08 FB09  
FB12 FB16 FB17 FB18 FB20  
FB21 FB22 FB30  
5D029 JA01 JB03 JC20 MA03 MA04  
MA38

**THIS PAGE BLANK (USP)**